



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑪ Veröffentlichungsnummer:

O 208 187
A2

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑬ Anmeldenummer: 86108515.7

⑮ Int. Cl.⁴: **C 08 F 291/02**
C 08 L 77/00

⑭ Anmeldetag: 23.06.86

⑯ Priorität: 06.07.85 DE 3524234

⑰ Erfinder: **Wittmann, Dieter, Dr.**
Doerperhofstrasse 15
D-4150 Krefeld(DE)

⑯ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
14.01.87 Patentblatt 87/3

⑰ Erfinder: **Trabert, Ludwig, Dr.**
Leydelstrasse 67
D-4150 Krefeld(DE)

⑯ Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT NL SE

⑰ Erfinder: **Süling, Carlhans, Dr.**
Carl-Leverkus-Strasse 10
D-5068 Odenthal(DE)

⑯ Anmelder: **BAYER AG**
Konzernverwaltung RP Patentabteilung
D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

⑰ Erfinder: **Bartl, Herbert, Dr.**
Eichendorffweg 10
D-5068 Odenthal(DE)

⑰ Erfinder: **Lindner, Christian, Dr.**
Riehler Strasse 200
D-5000 Köln 60(DE)

⑰ Erfinder: **Ott, Karl-Heinz, Dr.**
Paul-Klee-Strasse 54
D-5090 Leverkusen(DE)

⑯ Neue Ppropfpolymerisate und deren Abmischungen mit Polyamiden.

⑯ Neue Ppropfpolymerisate auf der Basis von Elastomeren
als Ppropfgrundlage und aufgeppropften Vinylmonomeren,
deren Herstellung und Abmischungen mit speziellen thermo-
plastischen Kunststoffen.

EP 0 208 187 A2

0208187

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT 5090 Leverkusen, Bayerwerk
5 Konzernverwaltung RP
Patentabteilung Str/Ke-c

10

Neue Ppropfpolymerivate und deren Abmischungen mit
Polyamiden

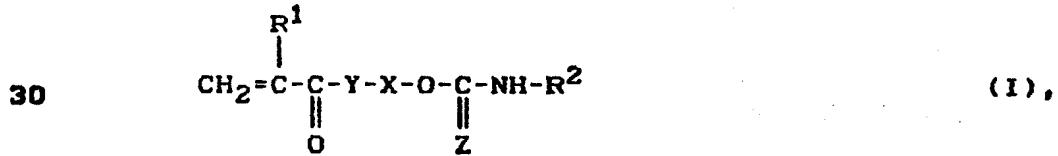
15 Die Erfindung betrifft neue Ppropfpolymerivate auf der Basis von Elastomeren als Ppropfgrundlage und aufgeppropften Vinylmonomeren, deren Herstellung und Abmischungen mit speziellen thermoplastischen Kunststoffen.

20 Insbesondere sind dies neue Ppropfcopolymerivate hergestellt aus

1. einer Elastomerkomponente mit Glassübergangstemperaturen <0°C, insbesondere <-20°C, als Ppropfgrundlage

25 und

2. Ppropfmonomeren der allgemeinen Formel I



in der

35 R^1 für H oder einen C₁-C₄-Alkylrest, vorzugsweise H oder CH₃,

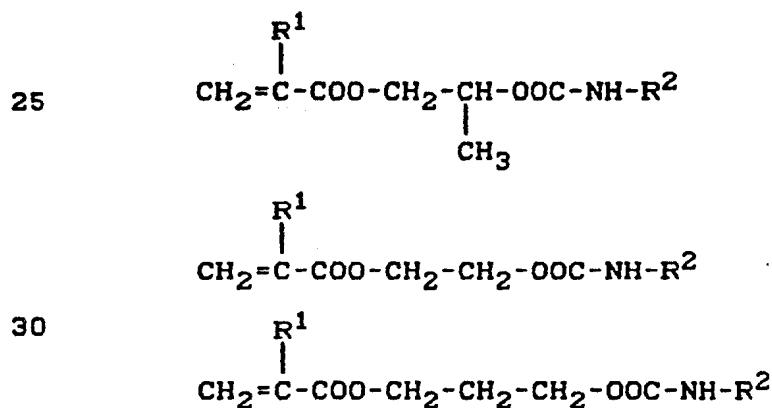
5 R^2 für einen C_1 - C_{20} -Alkyl- oder einen C_6 - C_{18} -Arylrest, der gegebenenfalls mit Alkylgruppen oder O- oder N-haltigen Gruppen substituiert sein kann,

10 Y für eine -O- oder eine -NH-Gruppe, vorzugsweise -O-

15 X für einen C_2 - C_{10} -Alkylenrest, vorzugsweise einen C_2 - C_6 -Alkylenrest und

20 Z für O oder S, vorzugsweise O,
steht und deren Abmischungen mit Polyamiden.

25 Besonders geeignete Ppropfmonomere der allgemeinen Formel (I) sind Additionsprodukte aus Hydroxyalkylestern von Acrylsäure oder Methacrylsäure und Monoisocyanaten, wie z.B.



35 Besonders bevorzugte Verbindungen (I) sind solche, die im Molekül Urethangruppen aufweisen, die sich von einem

5 aliphatischen Monoisocyanat ableiten, wie z.B. Additionsprodukte aus Hydroxyalkylestern von (Meth)-Acrylsäure und Alkylisocyanaten, insbesondere auf der Basis von Ethyl-, Propyl-, Cyclohexylisocyanat, Stearylisocyanat oder tert.-Butylisocyanat.

10 Bevorzugte Ppropfpolymerisate werden aus

8 bis 85 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 75 Gew.-% der Ppropfgrundlage und

15 92 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 25 Gew.-% aufzupropfenden Monomeren hergestellt, die aus
0,1 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise
0,5 bis 20 Gew.-% aus Monomeren der allgemeinen Formel (I) und 0 bis
20 99,9 Gew.-%, vorzugsweise 99,5 bis 80 Gew.-% weiteren α,β -ungesättigten Monomeren bestehen.

25 Die zur Ppropfcopolymerisation in Mischung mit wenigstens einem Monomeren (I) gegebenenfalls einsetzbaren olefinisch einfach ungesättigten Monomeren sind solche, die radikalisch polymerisierbar und zur Copolymerisation mit den Monomeren der Formel (I) fähig sind. Bevorzugt werden Vinyl- oder Vinylidenmonomere, besonders bevorzugt Monomere aus der Klasse der Styrole, wie Styrol, α -Methylstyrol, p-Methylstyrol, Halogenstyrole, α,β -ungesättigten Nitrile, wie Acrylnitril oder Methacrylnitril, Acrylate,

0208187

wie Acrylsäurealkylester mit bis zu 12 C-Atomen in der
5 Estergruppe sowie die entsprechenden Methacrylate;
Methacrylsäure, Acrylsäure, Acrylamid, Methacrylamid,
Vinylacetat, Vinylpropionat, α -Olefine wie Ethylen,
Propylen, Butadien, Chloropren, Vinylchlorid sowie auch
Maleinsäurederivate wie Maleinsäureanhydrid eingesetzt.

10 Die in den erfindungsgemäßen Ppropfcopolymerisaten vorlie-
genden Elastomerkomponenten sind Elastomere mit Glasüber-
gangstemperaturen $< 0^\circ\text{C}$, insbesondere $< -20^\circ\text{C}$, wie z.B.
Elastomere aus der Reihe der Dienkautschuke, vorzugsweise
15 Polybutadien, Polychloropren, Polyisopren, der Olefin-
kautschuke wie z.B. Ethylenpolymere, Ethylen-Vinylace-
tacopolymere, Ethylen-Acrylat-Copolymere, EPDM- Kaut-
schuke, der Silikonkautschuke oder Acrylatkautschuke,
vorzugsweise Homo- oder Copolymere von Acrylsäurealkyl-
20 estern mit bis zu 12 C-Atomen in der Estergruppe, die zu
möglichen Vernetzung mit polyfunktionellen ungesättigten
Monomeren copolymerisiert werden können. Bevorzugte
Kautschukkomponenten sind Polybutadiene sowie deren
Copolymere mit Styrol oder Acrylnitril, sowie Acrylat-
25 kautschuke. Die Elastomeren können unvernetzt, teilver-
netzt oder hochvernetzt vorliegen. Besonders bevorzugt
sind wenigstens bis zu 20 %, insbesondere 50 %, teilver-
netzte Elastomere.

30 Besonders bevorzugt sind Elastomere, die eine durch-
schnittliche Teilchengröße von 0,05 bis 8 μm (d_{50} -Wert)
vorzugsweise von 0,08 bis 1 μm aufweisen. Die Teilchen-
größe wird bestimmt durch Ultrazentrifugenmessung.

35

Le A 23 711

Insbesonders geeignete Kautschuke sind Polybutadiene oder
5 deren Copolymerisate mit Teilchengrößen von 0,09 bis
0,6 μm und Gelgehalten >50 Gew.-% sowie Alkylacrylatkaut-
schuke mit Teilchengrößen von 0,09 bis 0,6 μm und Gelge-
halten >20 Gew.-%, vorzugsweise >80 Gew.-%; letztere sind
dann besonders vorteilhaft, wenn sie eine sogenannte
10 Kern-Mantel-Struktur aufweisen, d.h. sie enthalten einen
Kern aus acrylatkautschukfremden Polymerisat. Dieser Kern
ist von einer Hülle aus vernetztem Alkylacrylatkautschuk
umgeben, auf die dann die Monomeren (I), gegebenenfalls
in Kombination mit anderen Monomeren, aufgepfpft
15 werden.

Bevorzugte erfindungsgemäße Pfpfcpolymerisate besitzen
eine teilchenförmige Gestalt mit einer Teilchengröße (d_{50})
20 von 0,05 bis 8 μm , sind wenigstens partiell vernetzt und
leiten sich von Dien- oder den oben genannten Alkylacry-
latkautschuken ab.

Die erfindungsgemäßen Pfpfpolymerisate werden herge-
stellt, indem wenigstens ein Monomer (I) gegebenenfalls
25 in Kombination mit anderen ethylenisch ungesättigten
Monomeren, radikalisch in Gegenwart eines Elastomeren
pfpfcpolymerisiert wird.

Bei diesem Verfahren können zur Pfpfcpolymerisation
30 unvernetzte oder wenigstens partiell vernetzte Kautschuke
eingesetzt werden; wenn man unvernetzte Kautschuke ein-
setzt, so kann die Pfpfcpolymerisation so durchgeführt
werden, daß während der Pfpfung auch eine Vernetzung der
Kautschuke in gewünschtem Maß stattfindet.

35

0208187

Die Ppropfung kann bei Temperaturen von 20°C bis 170°C,
5 vorzugsweise von 50°C bis 100°C, durchgeführt werden. Das
Verfahren lässt sich in Masse, in Lösung, in Dispersion
oder Suspension durchführen. Bevorzugt ist die Disper-
sions-, Fällungs- und Suspensionspolymerisation; ein
besonders bevorzugtes Verfahren stellt die Emulsionspoly-
merisation dar. Die Polymerisationsverfahren lassen sich
10 in organischen Medien oder in wässrigen Medien durchführen.
Wird die bevorzugte Emulsionpolymerisation zur Herstellung
der erfindungsgemäßen Ppropfcopolymerivate durchgeführt,
so arbeitet man vorteilhaft unter Vorlage einer Emulsion
15 eines Kautschuks, dessen Emulsionsteilchengröße im Sinne
der Erfindung liegt, andererseits können auch die Kaut-
schukteilchen vor oder nach der Ppropfcopolymerisation
durch bekannte Agglomerationsverfahren zu einer ge-
wünschten Teilchengröße vergrößert werden.

20 Die Ppropfung wird radikalisch durchgeführt; das kann
durch die Mitverwendung von radikalerzeugenden Initiatoren
wie Peroxiden, Azoverbindungen, Hydroperoxiden oder Per-
estern durchgeführt werden. Weiterhin lassen sich soge-
25 nannte Regler mitverwenden wie z.B. Mercaptane. Bei der
Dispersion- oder Suspensionspolymerisation werden übli-
cherweise Hilfsstoffe wie bekannte Dispergier-, Suspen-
diermittel oder Emulgatoren verwendet. Arbeitet man bei
der Ppropfung in Medien, so sollte bei pH-Werten von 12
30 bis 2 ppropfcopolymerisiert werden.

Die Polymerisationsverfahren können batchweise, diskon-
tinuierlich oder vollkontinuierlich durchgeführt werden.

35

Le A 23 711

0208187

Dabei werden die Monomeren (I), gegebenenfalls in Mischung
5 mit anderen Monomeren, radikalisch in Gegenwart der
elastomeren Ppropfgrundlage ppropfcopolymerisiert. Dabei
wird wenigstens ein Teil der Monomeren auf das Elastomer
geppropft. Diese Ppropfung ist mengenmäßig in weiten Be-
reichen der Ppropfausbeute oder des Ppropfgrades bestimmt.
10 Unter den erfindungsgemäßen Ppropfpolymerisaten werden
daher Produkte verstanden, die Ppropfcopolymere und Homo-
oder Copolymerisate der aufzuppropfenden Monomeren ent-
halten.

15 Nach der Ppropfpolymerisation lassen sich die Polymerisate
nach herkömmlichen Verfahren aufarbeiten, wie z.B. durch
Filtration, Koagulation, Sprühtröcknung und Ausdampfen.
Insbesonders geeignet ist eine Aufarbeitung bei pH-Werten
von <7. Eine derartige Aufarbeitungskontrolle erübrigt
20 sich, wenn bereits die Ppropfung bei pH-Werten <7, vor-
zugsweise 4 bis 6, eingestellt werden. Vor weiterer Verar-
beitung können den Ppropfpolymerisaten Füllstoffe, Stabi-
lisatoren, Weichmacher, Pigmente, Antioxidanzien zugeführt
werden, je nachdem für welche technische Anwendung die
25 Polymerisate vorgesehen sind.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind thermoplasti-
sche Polyamidformmassen, die die erfindungsgemäßen
Ppropfcopolymerisate enthalten.
30 Solche Formmassen zeichnen sich in Abhängigkeit von Modifi-
katorgehalt durch ein überraschend gutes Zähbruchverhal-
ten bei tiefen Temperaturen aus; ein Rückgang der Zähig-
keitseigenschaften tritt erst unterhalb einer Temperatur
35 von -40°C auf.

Gegenüber bereits bekannten Formmassen aus Polyamiden und
5 Ppropfcopolymerisaten mit eingebauten Urethangruppen, aber
aus unterschiedlicher chemischer Struktur als die Monome-
ren der Formel (I), besitzen die erfindungsgemäßen Form-
massen verbessertes Fließverhalten und erhöhte Thermosta-
bilität bei Verarbeitung. Ein weiterer Gegenstand der Er-
10 findung sind somit thermoplastische Polyamidformmassen
aus:

A. 65 bis 97, vorzugweise 70 bis 95, besonders bevorzugt
aus 75 bis 80 Gew.-%, bezogen auf die Komponenten A
15 und B, wenigstens eines Polyamids und aus

B. 3 bis 35, vorzugsweise 5 bis 30, besonders bevorzugt
10 bis 25 Gew.-%, bezogen auf die Komponenten A und
B, eines vorgehend beschriebenen erfindungsgemäßen
20 teilchenförmigen Ppropfcopolymerisates.

Als Polyamide A eignen sich alle thermoplastischen Poly-
amide, vorzugsweise teilkristalline Polyamide. So können
als teilkristalline Polyamide für die erfindungsgemäßen
25 Formmassen, Polyamid 6, Polyamid 66 oder deren Copolyamide
eingesetzt werden. Weiterhin kommen teilkristalline
Polyamide in Betracht, deren Säurekomponente ganz oder
teilweise aus Terephthalsäure und/oder Isophthalsäure
und/oder Korksäure und/oder Sebacinsäure und/oder
30 Azelainsäure und/oder Adipinsäure und/oder Cyclohexan-
dicarbonsäure, der Diaminkomponente ganz oder teilweise
aus m- und/oder p-Xylylendiamin und/oder Hexamethylen-
diamin und/oder 2,2,4-Trimethylenhexamethylenediamin
und/oder 2,4,4-Trimethylhexamethylenediamin und/oder
35 Isophorondiamin besteht.

5 Außerdem sind Polyamide geeignet, die teilweise aus Lactamen mit 6 bis 10 C-Atomen und unter Mitverwendung einer oder mehrerer der obengenannten Ausgangskomponenten hergestellt worden sind.

10 Besonders bevorzugte teilkristalline Polyamide sind Polyamid 6 und Polyamid 66 oder Mischungen daraus.

15 Die thermoplastischen Polyamide sollen vorzugsweise eine relative Viskosität (gemessen an einer 1 gew.-%igen Lösung in m-Kresol bei 25°C) von 2,0 bis 5,0, bevorzugt von 2,5 bis 4,0 aufweisen.

20 Die erfindungsgemäßen Polyamidformmassen können übliche Additive, wie Gleit- und Entformungsmittel, Nukleierungsmittel, Stabilisatoren, Füll- und Verstärkungsstoffe, Flammeschutzmittel, Konservierungsstoffe sowie Farbstoffe enthalten.

25 Die gefüllten bzw. verstärkten Formmassen können bis zu 60 Gew.-%, bezogen auf die verstärkten Formmassen, Füll- und/oder Verstärkungsstoffe, enthalten. Bevorzugte Verstärkungsstoffe sind Glasfasern. Bevorzugte Füllstoffe, die auch verstärkend wirken können, sind Glaskugeln, Glimmer, Silikate, Feldspat, Quarz, Talkum, Titandioxid, Wollastonit.

30 35 Die mit Flammeschutzmitteln ausgerüsteten Formmassen können diese Additive in einer Konzentration von im allgemeinen weniger als 30 Gew.-%, bezogen auf die flammgeschützten Formmassen enthalten und eine ausreichende Flammfestigkeit aufweisen.

Es kommen alle bekannten Flammenschutzmittel infrage, wie
5 z.B. Melamin und dessen Salze, wie Melamincyanurat oder
Melaminsulfat, oder roter Phosphor.

Die Herstellung der Formmassen kann in üblichen Misch-
10 aggregaten, wie Walzen, Knetern, Ein- und Mehrwellen-
extrudern, erfolgen.

Wenn auch in den meisten Fällen sämtliche Komponenten
zweckmäßigerweise in einem Schritt gemischt werden, so
kann es für manche Verfahrensabläufe empfehlenswert sein,
15 die Komponenten erst nacheinander zu mischen.

So können die erfindungsgemäßen Formmassen auf den
genannten Mischaggregaten hergestellt werden, indem die
beiden Komponenten A und B gemeinsam aufgeschmolzen und
20 homogenisiert werden oder indem das Ppropfpolymerisat B
in die Schmelze des Polyamids A eingearbeitet wird.

Die Temperatur bei der Herstellung der Mischungen sollte
mindestens 10°C und zweckmäßig höchstens 80°C oberhalb des
25 Schmelzpunktes des Polyamids liegen.

Die erfindungsgemäßen Formmassen zeichnen sich durch eine
ausgezeichnete Zähigkeit und ein sehr gutes Fließverhalten
aus.
30 Vor allem wegen dieser Eigenschaften eignen sich die er-
findungsgemäßen Formmassen zur Herstellung von Spritzguß-
und Extrusionsformkörper, vor allem im Kfz-Bereich für
Stoßfänger, Karosserieteile.
35

Beispiele

5

A. Verwendete Komponenten /

Erfnungsgemäße Pffropfpolymerisate

10 I. Polyamid-6 mit einer relativen Viskosität (gemessen an einer 1 gew.-%igen Lösung in m-Kresol bei 25°C) von 3,0

15 II. Polyamid-66 mit einer relativen Viskosität von 3,0, gemessen wie bei I

15 III. Polyamid aus Isophthalsäure und Hexamethylen diamin (η_{rel} 2,68 gemessen wie bei I)

IV. Pffropfcopolymerisate:

20 IV.1 Pffropfgrundlagen:

25 IV.1.1 Polybutadien mit einer mittleren Teilchengröße von 0,4 cm (d_{50} -Wert) und einem Gelgehalt von 87 Gew.-% in Form einer wässrigen Emulsion mit einem Polymerfeststoffgehalt von 49 Gew.-%.

30 IV.1.2 Polybutylacrylat mit einer mittleren Teilchengröße von 0,45 µm (d_{50} -Wert) und einem Gelgehalt von 85 Gew.-% (der Gelgehalt wurde durch Copolymerisation mit Triallylcyanurat als vernetzendes Comonomer eingestellt). Der Kautschuk liegt in Form einer wässrigen Emulsion mit einem Polymerfeststoffgehalt von 37 Gew.-% vor.

35

0208187

IV.1.3 Ethylen-Vinylacetat-Copolymer mit einem Vinylacetatgehalt von 30 Gew.-%, das Polymer ist löslich in organischen Flüssigkeiten und besitzt keinen Gelgehalt. Das Polymer liegt in Form einer wässrigen Emulsion vor; die Emulsion besitzt einen Feststoffgehalt von 37 Gew.-%

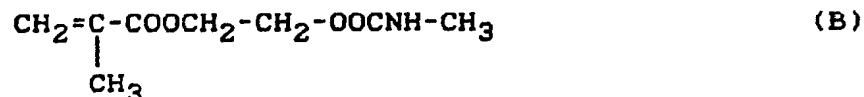
10

IV.2 Monomere zur Ppropfung:

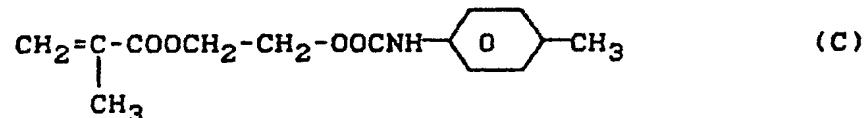
Als Monomere werden folgende Verbindungen eingesetzt:

15

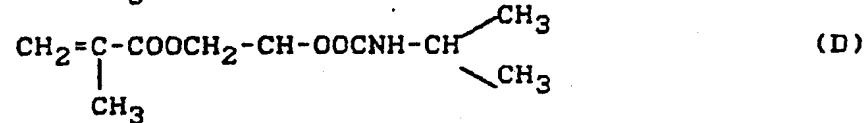
N-Vinyl-methylurethan (A) (Vergleich)



20



25



Beispiele 1-10

In einem Reaktor werden 2416 Gew.-Teile des Kautschuklates IV.1.1 und 850 Gew.-Teile Wasser vorgelegt. Nach Aufheizen auf 65°C wird die Polymerisation durch Zusatz von 3,4 Gew.-Teilen Kaliumperoxidisulfat, gelöst in 100 Gew.-Teilen Wasser, gestartet.

35

Le A 23 711

0208187

5 Im Anschluß daran werden folgenden Mengenströme innerhalb von 4 Stunden bei 65°C gleichmäßig in den Reaktor eindosiert.

Monomere: 300 Gew.-Teile

Emulgator: 410 Gew.-Teile Wasser

10 22 Gew.-Teile Na-Salz der disproportionierten
Abietinsäure
22 Gew.-Teile in-Natronlauge

Tabelle 1: Ppropfpolymerisate

15

<u>Beispiel</u>	<u>Gew.-Teile Monomere</u>
IV.1	300 Methylmethacrylat (Vergleich)
IV.2	293 Methylmethacrylat (Vergleich) 7 A
20 IV.3	293 Methylmethacrylat 7 B
IV.4	293 Methylmethacrylat 7 C
IV.5	293 Methylmethacrylat 7 D
25 IV.6	216 Styrol 84 Acrylnitril (Vergleich)
IV.7	211 Styrol 82 Acrylnitril (Vergleich)
30 IV.8	7 A 211 Styrol 82 Acrylnitril
IV.9	7 D 291 Methylmethacrylat
35 IV.10	9 B 285 Methylmethacrylat 15 B

Le A 23 711

Nach Zudosierung der in der Tabelle 1 aufgeführten Monome-
5 ren wird noch 4 Stunden bei 65°C nachgeheizt. Anschließend stabilisiert man die Emulsion mit 1,6 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teilen Ppropfpolymerisat, phenolischer Anti-oxidantien. Zur Aufarbeitung zu Pulvern werden die Emul-
10 sionen mittels MgSO₄/Essigsäure-Mischung bei pH-Wert von 4 bis 5 koaguliert, gewaschen und getrocknet.

Beispiele 11-13

In einem Reaktor werden 5797 Gew.-Teile des Kautschuklates 15 1.1.2 und 1000 Gew.-Teile Wasser vorgelegt. Nach Aufheizen auf 70°C wird die Polymerisation durch Zusatz von 4 Gew.-Teilen Kaliumperoxidisulfat, gelöst in 240 Gew.-Teilen Wasser, initiiert. Im Anschluß daran werden folgende Mengenströme innerhalb von 5 Stunden bei 70°C 20 gleichmäßig in den Reaktor eindosiert.

Monomere: 920 Gew.-Teile

Emulgator: 792 Gew.-Teile Wasser

14 Gew.-Teile Na-Salz von C₁₆₋₁₈-Alkylsul
25 fonaten

30

35

Le A 23 711

Tabelle 2: Ppropfcopolymerisate

5

Beispiele Gew.-Teile Monomere

IV.11 920 Methylmethacrylat (Vergleich)

10 IV.12 901 Methylmethacrylat
19 B

IV.12 893 Methylmethacrylat
27 B

15

Nach Zudosierung der in der Tabelle 2 genannten Monomeren
wird noch 4 Stunden bei 70°C nachgeheizt. Anschließend
20 stabilisiert man die Emulsion mit 1 Gew.-Teil, bezogen auf
100 Gew.-Teile Ppropfpolymerisat, phenolischer Antioxi-
dantien. Zur Aufarbeitung zu Pulvern werden die Emulsionen
mittels $MgSO_4$ bei pH-Werten um 5 koaguliert, gewaschen und
getrocknet.

25

Beispiele 14-15

In einem Reaktor werden 5799 Gew.-Teile des Kautschuklatex
IV.1.3 und 1000 Gew.-Teile Wasser vorgelegt. Nach Aufhei-
30 zen auf 80°C wird die Polymerisation durch Zusatz von
4 Gew.-Teilen Azoisobuttersäurenitril und 1 g Lauroylper-
oxid, gelöst in 10 Gew.-Teilen der Monomerkombinationen

35

Le A 23 711

0208187

5 nach Tabelle 3, gestartet. Im Anschluß daran wird folgen-
der Mengenstrom innerhalb von 5 Stunden bei 70 bis 80°C
gleichmäßig in den Reaktor eindosiert:

Monomer: 920 Gew.-Teile
4 Gew.-Teile Azoisobuttersäurenitril

10

Tabelle 3: Ppropfpolymerisate

	<u>Beispiele</u>	<u>Gew.-Teile</u>	<u>Monomere</u>
15	IV.14	901	Methylmethacrylat 19 B
	IV.15	901	Methylmethacrylat 19 C
20			

25 Nach Zudosierung wird 6 Stunden bei 80°C nachgerührt.
Anschließend koaguliert man bei pH-Werten von 7 mit
NaCl/CaCl₂-Gemisch, filtriert, säubert durch Waschen mit
Wasser und trocknet.

30 Die erfindungsgemäßen Ppropfpolymerisate lassen sich zu
den Vergleichsprodukten, besonders gut aus wäßrigen
Emulsionen isolieren; bei der Trocknung und Entwässerung
durch technische Aggregate weisen sie außerdem ein verbes-
sertes Entwässerungsverhalten auf. Besonders vorteilhaft
ist ihr Einsatz in Abmischung mit Polyamiden.

35

B. Herstellung und Prüfung der Polyamidformmassen

5

Beispiele 17-30

Auf einen kontinuierlich arbeitenden Doppelwellenextruder wurden die Komponenten aufgeschmolzen und homogenisiert.

10 Die Zylindertemperaturen wurden so gewählt, daß die in der Tabelle 4 angegebenen Massetemperaturen eingehalten wurden. Der Schmelzstrang wurde vor dem Austritt aus der Düse entgast, in Wasser abgekühlt, granuliert und getrocknet.

15 Von den Formmassen wurden auf einer Spritzgußmaschine ASTM-Stäbe hergestellt. Geprüft wurde die Kerbschlagzähigkeit nach Izod bei verschiedenen Temperaturen und daraus der Spröd/Zäh-Übergang ermittelt. Weiterhin wurde die Fließlänge bestimmt.

20

25

30

35

Tabelle 4: Zusammensetzung und Eigenschaften der Formmassen

Beispiele	Komponente	Spröd/Zäh-Übergang (°C)			Fließspirale (cm)
		I/II/III	IV	Pfropfprodukt nach	
Typ	Gew.-%	Beispiel	Gew.-%		
181)	I	75	IV.1	25	-30
19	I	75	IV.2	25	-55
20	I	75	IV.3	25	-55
21	I	75	IV.4	25	-50
22	I	75	IV.5	25	-55
231)	II	70	IV.1	30	-20
24	II	70	IV.5	30	-40
252)	III	80	IV.6	20	-30
262)	III	80	IV.7	20	-40
272)	III	80	IV.8	20	-45
281)	I	80	IV.11	20	+10
29	I	80	IV.12	20	-20
30	I	80	IV.13	20	-20

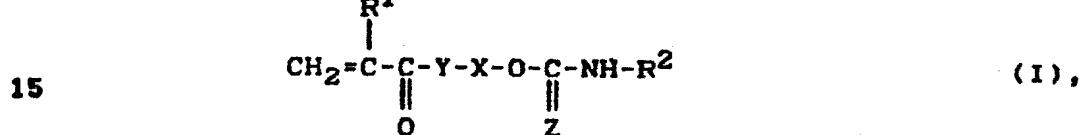
Le A 23 711

- 1) Vergleichsbeispiele
- 2) Die Massetemperatur im Extruder und in der Spritzgießmaschine betrug 245°C.
Die übrigen Massetemperaturen betrugen 280°C.

5 Patentansprüche

1. Ppropfpolymerivate hergestellt aus

10 1) einer Elastomerkomponente mit Glasübergangstemperaturen <0°C als Ppropfgrundlage und
2) Ppropfmonomeren der allgemeinen Formel I



worin

20 R^1 für H oder einen $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ -Alkylrest,
25 R^2 für einen $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{20}$ -Alkyl- oder einen $\text{C}_6\text{-}\text{C}_{18}$ -Arylrest, der gegebenenfalls mit Alkylgruppen oder O- oder N-haltigen Gruppen substituiert sein kann,

30 Y für eine -O- oder eine -NH-Gruppe,
 X für einen $\text{C}_2\text{-}\text{C}_{10}$ -Alkylenrest,
 Z für O oder S, vorzugsweise O,

steht,
35 und gegebenenfalls weiteren olefinisch ungesättigten Monomeren.

2. Pfropfpolymerivate nach Anspruch 1 hergestellt aus

5

8 bis 85 Gew.-% der Pfropfgrundlage 1) und
92 bis 15 Gew.-% aufzupfropfenden Monomeren 2),,
die aus
10 0,1 bis 100 Gew.-% aus Monomeren
der Formel (I) und
0 bis 99,9 Gew.-% weiteren olefinsch
ungesättigten Monomeren bestehen.

3. Pfropfpolymerivate nach Anspruch 1 oder 2, dadurch

15 gekennzeichnet, daß sie aus

50 bis 75 Ges.-% der Pfropfgrundlage 1) und
50 bis 25 Gew.-% aufzupfropfenden Monomeren
hergestellt wurden, die aus
20 0,5 bis 20 Gew.-% aus Monomeren der allgemeinen
Formel (I) und 99,5 bis 80 Ges.-% weiteren α, β -
ungesättigten Monomeren bestehen.

4. Propfpolymerivate nach Ansprüchen 1 - 3, dadurch

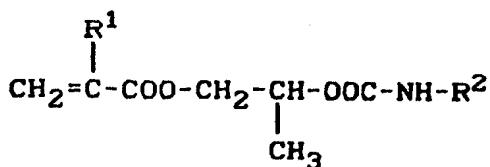
25 gekennzeichnet, daß als Pfropfmonomere der allge-
meinen Formel (I) Additionsprodukte aus Hydroxylal-
kylestern von Acrylsäure oder Methacrylsäure und
Monoisocyanaten vorzugsweise der allgemeinen Formeln

30

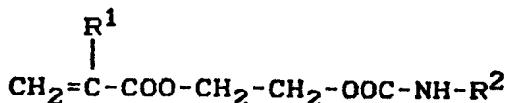
35

0208187

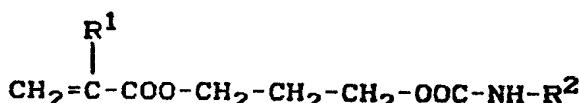
5



10



20



25

eingesetzt werden, in denen R^1 und R^2 die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, und als weitere Monomere ein Vinyl- oder Vinylidenmonomeres, bevorzugt Styrol, α -Methylstyrol, p -Methylstyrol oder ein Halogenstyrol, Acrylnitril oder Methacrylnitril, ein Acrylsäurealkylester mit bis zu 12 C-Atomen in der Estergruppe sowie ein entsprechendes Methacrylat, Methacrylsäure, Acrylsäure, Acrylamid, Methacrylamid, Vinylacetat, Vinylpropionat, Propylen, Butadien, Chloropren, Vinylchlorid oder Maleinsäureanhydrid eingesetzt wird.

30

5. Ppropfpolymerivate nach Ansprüchen 1 - 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Ppropfmonomeres der allgemeinen Formel I ein Additionsprodukt aus einem Hydroxyalkylester von (Meth)-Acrylsäure und einem Alkylisocyanaten, bevorzugt Ethyl-, Propyl-, Cyclohexyl-, Stearyl- oder tert.-Butylisocyanat eingesetzt wird.

35

6. Ppropfpolymerivate nach Ansprüchen 1 - 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Ppropfgrundlage ein Elastomeres mit Glasübergangstemperaturen $< 0^\circ\text{C}$, insbeson-

0208187

5 dere <-20°C, vorzugsweise ein Polybutadien, Polychloropren, Polyisopren, ein Ethylenpolymeres, Ethylen-Vinylacetatcopolymeres, Ethylen-Acrylat-Copolymeres, ein EPDM-Kautschuk, ein Silikonkautschuk oder Acrylatkautschuk eingesetzt wird.

10 7. Pfropfpolymerisate nach Ansprüchen 1 - 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Pfropfgrundlage ein Polybutadien oder ein Butadien-Copolymerisat mit Teilchengrößen von 0,09 bis 0,6 µm und einem Gelgehalt >50 Gew.-% oder ein Alkylacrylatkautschuk mit Teilchengrößen von 0,09 bis 0,6 µm und einem Gelgehalt >20 Gew.-%, vorzugsweise >80 Gew.-%, und vorzugsweise 15 einer sogenannten Kern-Mantel-Struktur eingesetzt wird.

20 8. Thermoplastische Formmassen aus

A. 65 bis 97 Gew.% Polyamid und
B 3 bis 35 Gew.-% eines teilchenförmigen
Pfropfpolymerisates nach Ansprüchen 1 - 7.

25 9. Formmassen nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus 70 bis 95, bevorzugt aus 75 bis 80 Gew.-%, bezogen auf die Komponenten A und B, der Komponente A und 5 bis 30, bevorzugt 10 bis 25 Gew.-%, bezogen auf A und B, teilchenförmigen Pfropfco-30 polymerisates nach den Ansprüchen 1 - 7 bestehen.

75 10. Formmassen nach Ansprüchen 8 - 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente A eine Teilchengröße (d_{50}) von 0,05 - 8 µm aufweist.